



KONGERIKET NORGE
The Kingdom of Norway

4

PCT/N 09/890616
000 000034

REC'D 06 MAR 2000

WIPO PCT

110 00/34

Bekreftelse på patentsøknad nr

Certification of patent application no

1999 0509

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Det bekreftes herved at vedheftede dokument er nøyaktig utskrift/kopi av ovennevnte søknad, som opprinnelig inngitt 1999.02.04

It is hereby certified that the annexed document is a true copy of the above-mentioned application, as originally filed on 1999.02.04

2000.02.15

Freddy Strømmen

Freddy Strømmen
Seksjonsleder

Ellen B. Olsen

Ellen B. Olsen



PATENTSTYRET
Styret for det industrielle rettsvern

KOH/BN

04.02.99

16
4.FEB99 990509

E05327

Protector AS
Papyrusveien
3050 Mjøndalen

Oppfinner(e):

Franz Pruckner
Øvre Høn Terrasse 8b
1370 Asker

Ledende mineralsk påføringsmiddel for elektrokjemisk korrosjonsbeskyttelse av
stålarmering i betong.

Foreliggende oppfinnelse vedrører et ledende mineralsk påføringsmiddel anvendt for elektrokjemisk korrosjonsbeskyttelse av stålarmring i betong. Nærmere bestemt vedrører oppfinnelsen en fremgangsmåte for elektrokjemisk beskyttelse av armering i betong i utsatte miljøer, samt en anvendelse av et ledende påføringsmiddel for å beskytte armering i betong i slike miljøer.

Det har i mange tiår vært kjent at uorganiske bindemidler, som sement, spesielt portlandsement, som har alkaliske egenskaper, beskytter jernholdige metaller mot korrosjon. Grunnet denne korrosjonsbeskyttende effekten har det vært mulig å fremstille armert betong hvor stålet er innstøpt i betong, og det har ikke vært påkrevet å påføre noen beskyttelse, for eksempel i form av beskyttende maling, på stålet.

Den korrosjonsbeskyttende effekt av sement skyldes dannelsen av kalsiumhydroksyd under hydratiseringen som fører til en pH-verdi på 12 og høyere inne i sementpastaen.

Når sement karbonatiseres, hvilket betyr at karbondioksyd fra luften reagerer med kalsiumhydroksyd, kan pH-verdien synke drastisk. Ved pH-verdier under 9 begynner armeringsstålet å korrodere.

Korrosjonen akselereres ved sprekkdannelse i bygningsmaterialet så vel som ved innvirkningen av klorider fra kontaminerte aggregater, salter for av-ising, luftforurensning og sjøvann.

En fremgangsmåte for å bekjempe korrosjon av stål i betong er å polarisere stålet katodisk (katodisk beskyttelse, elektrokjemisk kloridfjernelse, elektrokjemisk realkalisering) hvor stålet er katoden, eller den negative polen, og en ytre anode er den positive polen. Som slike ytre anoder har det vært anvendt Ti-nett, -tråder eller -staver belagt med blandede metalloksyder, elektrisk ledende asfalt, flamme- sprayet sink eller titan og ledende malinger. En ledende maling har to vesentlige fordeler, for det første at den ikke medfører stor ekstravekt for konstruksjonen, hvilket kan være et problem for slanke konstruksjoner fra et statistisk synspunkt. For det andre gir den ledende malingen en svært god strømfordeling.

De eksisterende malingerne er hovedsakelig komposittmaterialer med en polymer (akrylater, lateks, polystyren og lignende) som et filmdannende bindemiddel (bæremiddel) og grafitt som fyllstoffmateriale- såkalte skjelettledere. På grunn av en kombinasjon av fuktige betingelser, som omtalt ovenfor, og de elektrokjemiske

reaksjonene som finner sted ved grenseflaten mellom maling og betong mister malingene sin adhesjon til betong-basisen, hvilket fører til svikt av den elektrokjemiske behandlingen.

- 5 Det har også vært kjent i flere tiår at silikatbaserte mineralske malinger reagerer med substratet (puss, betong, naturstein, osv.) ved forstening (petrification). Dette betyr at de vannoppløselige silikatene penetrerer mineralsubstratet hvor på de er påført og danner en kjemisk mikrokrySTALLinsk binding med denne, i motsetning til filmdannende malinger som danner en overflatehud

10

Saunders beskriver i US patent nr. 4,035,265 en ledende maling som kan påføres på vegger og lignende for oppvarmingformål. Malingssammensetningen inneholder karbonpartikler samt flak av grafitt, videre et herdbart bindemiddel som kan være et uorganisk silikatbindemiddel, et organisk ammoniumsilikatbindemiddel eller for

15 eksempel et harpiksbindemiddel som er oppløselig i organisk oppløsningsmiddel. På grunn av den tilsiktede anvendelsen som oppvarmingskilde inneholder denne malingen store mengder grafitt/karbonpartikler.

20

De ovenfor omtalte problemene forsterkes i miljøer hvor fuktighetsinnholdet er høyt, spesielt også i kontakt med, eller i nærheten av, sjøvann. Undersøkelser i slike områder viser ofte store korrosjonsskader. Som eksempel på slike områder kan nevnes de tusenvis av kaianlegg som er utsatt for armeringskorrosjon. Mange av disse kaianleggene kan ikke stenges, selv ikke for kort tid, på grunn av daglig bruk.

25

Den eneste måten å løse dette problemet på i eksisterende kaianlegg har vært katodisk beskyttelse, fortrinnsvis med Ti-nett innstøpt i sprøytebetong installert under kaien. Dette er en omstendelig og svært kostnadskreven prosedyre. Ofte er disse påførte lagene utsatt for delaminering. Å anvende ledende malingssystemer i slike våte og fuktige miljøer vil ikke fungere, på grunn av delaminering/blæredannelse av

30 anodefilmen.

35

Hensikten med foreliggende oppfinnelse er å gi anvisninger til en ny løsning på dette problemet, nærmere bestemt å tilveiebringe en enkel påførbar, mekanisk og elektrokjemisk stabil anodeløsning som også fungerer godt i fuktig miljø og nær, eller i

kontakt med, sjøvann.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgelig en fremgangsmåte for elektrokjemisk beskyttelse av armering i betong i utsatte miljøer, for eksempel i kontakt med, eller i nærheten av, sjøvann, kjennetegnet ved at betongen påføres et middel omfattende grafitt dispergert i vannglass eller et annet uorganisk silikat, et dispersjonsmiddel samt
5 eventuelt vanlige tilsatzstoffer, ved påsprøyting eller bestryking, og en impregnering gjennomføres eventuelt, enten samtidig med påføringen av det ovenfor nevnte middelet eller etter dette.

Til forskjell fra kjente mineralske malinger er det funnet at påføringsmiddelet i følge
10 oppfinnelsen ikke danner en film på overflaten hvorpå det påføres. Det reagerer derimot med det ytre laget av av betongoverflaten, diffunderer inn i porene og herder til en ledende impregnering. Det oppnås en syreressistent grenseflate i adhesjonssonen mellom det påførte produktet og betongen.

15 En faktor som har betydning for en anodes levetid er at overgangsmotstanden mellom betong og anode er lavest mulig. Ved foreliggende oppfinnelse oppnås redusert overgangsmotstand sammenlignet med anoder bestående av syntetiske malinger (bindemidler), (kfr. eksempel 3).

20 Påføringsmiddelet ifølge oppfinnelsen kan enkelt sprayes på betongoverflaten ved hjelp av vanlige malingspistoler eller det kan strykes på betongoverflaten ved hjelp av konvensjonelle redskaper.

Et annet nytt og vesentlig trekk ved påføringsmiddelet ifølge oppfinnelsen er at den
25 oppnådd, ikke filmformige, behandlede overflaten kan impregneres med ikke-filmdannende impregneringsmidler for å avstøte vann og holde seg tørr. Eventuelt kan impregneringsmiddelet innarbeides i påføringsmiddelet slik at hele anoden kan anbringes på den aktuelle betongflaten i en operasjon.

30 Som nevnt ovenfor inneholder påføringsmiddelet ifølge oppfinnelsen grafitt- eller kjørørpartikler i en mineralsk matriks. Tilsvarende vanlige skjelettledere berører grafittpartiklene i dette materialet hverandre for å tilveiebringe elektrisk ledningsevne.

Den mineralske matriksen består grunnleggende av silikater, fortrinnsvis i form av
35 vannglass, med eller uten additiver i form av aluminater, kalsiumhydroksyd eller andre geldannende midler. De mineralske komponentene anvendes grunnleggende som oppløsninger eller dispersjoner, men kan også anvendes som faste forbindelser. Den

mineralske blandingen vil penetrere det ytre betonglaget og danne et gellignende materiale i porene og på betongoverflaten og vil derfor, når vannet fordampes, adhere sterkt til betong, murverk og natursteinoverflater. Når det katodiske anlegget startes vil spenningfeltet som oppstår medføre migrering av ioner hvilket fører til ytterligere herding og styrker anoden. Dette er i og for seg et kjent fenomen. På grunn av styrken av det herdede påføringsmiddelet vil grafittpartiklene være fullstendig immobilisert og fungere som et veletablert skjelett slik at det tilveiebringes en meget ledende anode for elektrokjemiske behandlinger. Siden oppløsningen/dispersjonen av de mineralske forbindelsene anvendt i påføringsmiddelet er sterkt alkaliske er delamineringseffektene ved surgjøring av grenseflaten påføringsmiddel/betong ved den elektrokjemiske prosessen ved anode sterkt redusert. En vanlig anode med lateks-akrylbindemiddel vil derimot over tid miste heft på grunn av denne prosessen. Dette er en meget vesentlig forskjell, idet det vil dannes syre ved anodebetong ved katodisk beskyttelse. Ved det alkaliske påføringsmiddelet vil det oppnås et reservoar mot syredannelse hvilket er en meget ønskelig effekt idet syre som kjent løser betong.

På bakgrunn av de ovenfor nevnte effektene er det gjort forsøk for å anskueliggjøre forskjellen i utvikling av heft mellom påføringsmiddelet ifølge foreliggende oppfinnelse og en anode basert på lateks/akrylbindemiddel.

20

En annen fordelaktig effekt ved denne typen anode for katodisk beskyttelse (CP) er at det elektriske feltet vil trekke alkaliioner fra malingen ved elektroforetisk bevegelse, hvilket fører til økende polymerisasjonsgrad av silikatgelen som derved blir mer og mer vannbestandig. Etter en viss tid er en fullstendig uoppløselig matriks av silikat-hydrogel ($\text{SiO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$) dannet som bindemiddel. Silikatpåføringsmiddelet ifølge oppfinnelsen er derfor anvendelig som anode ved katodisk beskyttelse på meget fuktige strukturer som undersiden av kaianlegg, havneanlegg eller bropilarer i sjøvann hvor vanlige skjelettledere hittil har sviktet.

I følgve en mulig utførelsesform av foreliggende oppfinnelse kan påføringsmiddelet tilsettes en katalysator. Som katalysator kan det eksempelvis anvendes edelmetaller, heterocykliske forbindelser med interstitielle metallatomer, osv. Det er funnet at doping av grafitten med edelmetaller forhindrer oksydasjon av grafitt. Påføringsmiddelet inneholdende grafitt dopet med edelmetaller har et redusert overpotensial for den anodiske reaksjonen sammenlignet med udopet maling. Spesielt dopet grafitt i kombinasjon med silikatbindemiddelet som beskrevet har vist seg å være en meget velegnet CP-anode i fuktig og vått miljø.

Som nevnt overfor kan den med påføringsmiddelet ifølge oppfinnelse behandlede betongoverflaten, på grunn av overflatens porøse karakter, impregneres etter påføringen eller eventuelt samtidig med denne, med en lavviskositetsoppløsning av for eksempel silaner/siloksaner for å gjøre den hydrofob. Siden silaner/siloksaner vil være en integrert del av silikatgelen kan det ventes en hydrofob oppførsel av lang varighet, hvilket derved vil føre til en forøket levetid av anoden.

På grunn av den impregneringslignende karakteren av påføringsmiddelet ifølge oppfinnelsen vil avskallingsproblemer ikke opptre ved anvendelse av foreliggende oppfinnelse.

EKSEMPLER

De etterfølgende, ikke-begrensende eksemplene, angir sammensetning av påføringsmidler ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1

Det ble fremstilt et påføringsmiddel av følgende sammensetning:

20

- 175 deler kaliumvannglass K35
- 5 deler kjønrrøkdispersjon (25%)
- 2 deler detergent
- 50 deler grafitt
- 5 deler kalsiumhydroksyd.

25

Den vannglass-reaktive komponenten, kalsiumhydroksyd, må tilsettes til påføringsmiddelet noen få timer før middelet skal påføres.

Eksempel 2

Det ble fremstilt et påføringsmiddel av følgende sammensetning:

35

- 175 deler kaliumvannglass K35
- 10 deler kjønrrøkdispersjon (25%)
- 2 deler detergent
- 1 del "Aerosil"
- 4 deler kaliumhydroksyd

60 deler grafitt

11 deler natriumaluminat (5% oppløsning).

Den vannglass-reaktive komponenten , natriumaluminat, må tilsettes til blandingen få
5 timer før middelet skal påføres. -

Nedenfor følger en tabell som oppsummerer foreliggende fremgangsmåte sett i forhold
til de tidligere anvendte metodene.

Tema	Foreliggende oppfinnelse	Kommentar	Normalanode	Kommentar
bindemiddel	vannglass		lateks/akryl	
vannfast?	ja		nei/delvis	
bindemidlet oksyderes?	nei	silikat kan ikke oksydere	ja	oksydering av grafitt/binde-middel "Slark" etter en stund
syrebestandighet under anoden?	ja	silikat = øktbestandighet	nei	ren betong, ikke syrebestandig
tåler vann under drift, gir varig adhesjon?	ja	testenå. Adb. øker, anordn. herder ytterligere vha. strøm	nei	delaminerer, kort levetid
bygger film, dvs. hindrer diffusjon?	nei		ja	filmbygging er et problem i våte områder
kan impregneres, vannavstøtende?	ja	både før og etterpå	nei	plasten forhindrer impregn.
konduktivitet?	høy	ingen plast	lavere	isolerende plast
krymp	nei	lite vann	ja	vannbasert
overgangsmotstand?	lav	grafitt/gel interface	høyere	pga. plast/mindre grafitt mot betong



P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for elektrokjemisk beskyttelse av betong i utsatte miljøer, for eksempel i kontakt med, eller i nærheten av sjøvann, k a r a k t e r i s e r t v e d at betongen påføres et middel omfattende grafitt dispergert i et herdbart mineralsk bindemiddel, i form av vannglass eller et annet vannoppløselig uorganisk silikat, et dispersjonsmiddel samt eventuelt vanlige tilsatsstoffer, ved påsprøyting eller bestrykning, og en impregnering gjennomføres eventuelt, enten samtidig med påføringen av det ovenfor nevnte middelet eller etter dette.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at middelet som påføres som tilsatsstoff inneholder additiver som virker som herdemiddel.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at additivet inneholder en eller flere av komponentene kalsiumhydroksyd, natriumaluminat og/eller natriumbikarbonat.

4.

Fremgangsmåte ifølge foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at impregneringen utføres med en lavviskøs silan/siloksan-oppløsning.

5.

Anvendelse av et påføringsmiddel omfattende grafitt dispergert i et herdbart mineralsk bindemiddel, i form av vannglass eller et annet vannoppløselig uorganisk silikat, et dispersjonsmiddel samt eventuelt vanlige tilsatsstoffer for katodisk beskyttelse av armering i betong.

6.

Anvendelse ifølge krav 5, hvor påføringsmiddelet som tilsatsstoff inneholder additiver som virker som herdemiddel.

7.

Anvendelse ifølge krav 6, hvor additivet inneholder en eller flere av komponentene kalsiumhydroksyd, natriumaluminat og/eller natriumbikarbonat.

8.

Anvendelse ifølge krav 5, hvor impregneringen utføres med en lavviskøs silan/siloksan-oppløsning.

5

9.

Anvendelse ifølge kravene 5-8 for katodisk beskyttelse av armering i betong i forbindelse med kaianlegg, broer, bropilarer og lignende.



1e

PATENTSTYRET
04.FEB99 990509

Sammendrag

O. nr. E05327

Det er beskrevet en fremgangsmåte for elektrokjemisk beskyttelse av armering i betong i utsatte miljøer, for eksempel i kontakt med, eller i nærheten av, sjøvann, kjennetegnet ved at betongen påføres et middel omfattende graftitt dispergert i et herdbart mineralsk bindemiddel, i form av vannglass eller et annet vannoppløselig organisk silikat, et dispersjonsmiddel samt eventuelt vanlige tilsatsstoffer, ved påsprøyting eller bestrykning, og en impregnering gjennomføres eventuelt, enten samtidig med påføringen av det ovenfor nevnte middelet eller etter dette.

Det er videre beskrevet anvendelse av påføringsmiddelet for elektrokjemisk beskyttelse av armering i betong i for eksempel kaianlegg, broer, bropilarer og lignende.

